## . ATENT COOPERATION TRLATY

_	-		
П		₽.	Т
•		_	•

### NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

### From the INTERNATIONAL BUREAU

| To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202

Date of mailing:

23 November 2000 (23.11.00)

ETATS-UNIS D'AMERIQUE
in its capacity as elected Office

International application No.:
PCT/EP00/03928

International filing date:
02 May 2000 (02.05.00)

Applicant:
KATHER, Kristian et al

The designated Office is hereby not	ified of its election made: International preliminary Examining A	Authority on:	
	27 September 2000 (27.0	9.00) <u> — А</u>	
in a notice effecting later elec	tion filed with the International Burea	au on:	
		<del></del>	
The election X was			
made before the expiration of 19 m	onths from the priority date or, where	e Rule 32 applies, within the ti	ne limit under
Rule 32.2(b).	and the second s	į.	
	eri Girodin Grafia		
		•	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Authorized officer:

J. Zahra

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

# **PCT**

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts LeA33705-W0	Red	Mitteilung über die Überr erchenberichts (Formblatt ffend, nachstehender Pun	mittlung des internationalen PCT/ISA/220) sowie, soweit
Internationales Aktenzeichen	Internationales Anmeldedatu	<u>.</u>	stes) Prioritātsdatum (Tag/Monat/Jahr)
DOT /FD 00/0000	(Tag/Monat/Jahr)	,	10/05/1000
PCT/EP 00/03928	02/05/2000		12/05/1999
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et	t al.		
Dieser internationale Recherchenbericht wurd Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Int		erchenbehörde erstellt un	d wird dem Anmelder gemäß
	=	Blätter. Bericht genannten Unterla	gen zum Stand der Technik bei.
Grundlage des Berichts     Hissiphilish des Sprache ist die inte	matianala Dashasaha a da d		lan Anmalduna in des Constitu
<ul> <li>a. Hinsichtlich der Sprache ist die inte durchgeführt worden, in der sie eing</li> </ul>			
Die internationale Recherch Anmeldung (Regel 23.1 b))		ei der Behörde eingereich	ten Übersetzung der internationalen
b. Hinsichtlich der in der internationale Recherche auf der Grundlage des S in der internationalen Anme		worden, das	äuresequenz ist die international
	onalen Anmeldung in computer		worden ist.
bei der Behörde nachträglic	h in schriftlicher Form eingereid	ht worden ist.	
bei der Behörde nachträglic	h in computerlesbarer Form eir	gereicht worden ist.	
	nträglich eingereichte schriftlich im Anmeldezeitpunkt hinausgel		über den Offenbarungsgehalt der
Die Erklärung, daß die in co wurde vorgelegt.	mputerlesbarer Form erfaßten	Informationen dem schriftl	ichen Sequenzprotokoll entsprechen,
2. Bestimmte Ansprüche hai	en sich als nicht recherchie	<b>bar erwiesen</b> (siehe Feld	1).
3. Mangeinde Einheitlichkeit	der Erfindung (siehe Feld II).		
4. Hinsichtlich der Bezelchnung der Erfin	dung		
wird der vom Anmelder eing	ereichte Wortlaut genehmigt.		
wurde der Wortlaut von der	Behörde wie folgt festgesetzt:		
5. Hinsichtlich der Zusammenfassung			
wurde der Wortlaut nach Re	ereichte Wortlaut genehmigt. gel 38.2b) in der in Feld III ang innerhalb eines M. nats nach ellungnahm. vorleg n.		
6. Folgende Abbildung der Zel hnungen i	st mit der Zusamm nfassung z	u v röffentlich n: Abb. Nr.	
wie vom Anmelder vorgesch	•		keine der Abb.
	ne Abbildung vorgeschlagen h	at.	
w il diese Abbildung die Erfi	indung besser kennzeichnet.		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

PCT/EP 00/03928

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07D409/12 C07D333/54 C07D333/62 C07D333/72 C07D333/78 C07D333/80 A01N43/68 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK **B. RECHERCHIERTE GEBIETE** Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 CO7D A01N Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr. Α DE 197 44 232 A (BAYER AG) 1,9 8. April 1999 (1999-04-08) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele US 4 740 230 A (TAKEMATSU TETSUO ET AL) 1.9 26. April 1988 (1988-04-26) Anspruch 1; Beispiele EP 0 283 522 A (IDEMITSU KOSAN CO) Α 1.9 28. September 1988 (1988-09-28) Anspruch 1 Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu Siehe Anhang Patentfamilie T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "E" ålteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Datum des Abschlusses der internationalen Recherche Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 4. August 2000 11/08/2000 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Bevollmächtigter Bediensteter Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 De Jong, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

mation on patent family members

CT/EP 00/03928

Patent document cited in search report		Publication dat	Patent family Pu member(s)		Publication date
DE 19744232	A	08-04-1999	AU	9628098 A	27-04-1999
			WO	9918100 A	15-04-1999
			EP	1021441 A	26-07-2000
US 4740230	Α	26-04-1988	BR	8604394 A	12-05-1987
			CA	1276020 A	06-11-1990
			CN	1021330 B	23-06-1993
			DE	3669159 D	05-04-1990
			EP	0216259 A	01-04-1987
			KR	8701392 B	25-07-1987
			JP	1760224 C	20-05-1993
			JP	4050311 B	13-08-1992
			JP	63146876 A	18-06-1988
EP 0283522	Α	28-09-1988	DE	3768257 D	04-04-1991
			WO	8802368 A	07-04-1988
			JP	7010861 B	08-02-1995
			ÜS	4932998 A	12-06-1990



# PATENT COOPERATION TOATY

# $\mathbb{PCT}$

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference LeA33705-WO	FOR FURTHER ACTION	vi -	cation of Transmittal of International Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03928	International filing date (day 02 May 2000 (02.		Priority date (day/month/year) 12 May 1999 (12.05.99)	
International Patent Classification (IPC) or n C07D 409/12, 333/54, 333/62, 3		N 43/68		
Applicant	LLSCHAFT	•		
Authority and is transmitted to the a	pplicant according to Article 3	6.	International Preliminary Examining	
2. This REPORT consists of a total of				
These annexes consist of a t	otal of sheets.			
3. This report contains indications related	ting to the following items:			
I Basis of the report				
II Priority				
III Non-establishment	t of opinion with regard to nov	elty, inventive	step and industrial applicability	
IV Lack of unity of in	vention			
V Reasoned statemer citations and expla	nt under Article 35(2) with regunations supporting such stater	ard to novelty, nent	inventive step or industrial applicability;	
VI Certain documents	cited			
VII 🔀 - Certain defects in t	the international application.			
VIII Certain observation	ns on the international applica	tion		
Date of submission of the demand	Date	of completion of	of this report	
27 September 2000 (27.	09.00)	30	May 2001 (30.05.2001)	
Name and mailing address of the IPEA/EP	Auth	Authorized officer		
Facsimile No.	Telej	ohone No.		

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

# PCT/EP00/03928

I. Basis of the report					
1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):					
$\boxtimes$	the international	application as origina	ally filed.		
$\boxtimes$	the description,	pages 1-4	, as originally filed,		
		pages	, filed with the demand,		
		pages	, filed with the letter of ,		
		pages	, filed with the letter of		
$\boxtimes$	the claims,	Nos. 1-1	1, as originally filed,		
_		Nos	, as amended under Article 19,		
		Nos.	, filed with the demand,		
		Nos	, filed with the letter of,		
		Nos	, filed with the letter of		
	the drawings,	sheets/fig	, as originally filed,		
		sheets/fig	, filed with the demand,		
		sheets/fig	, filed with the letter of,		
		sheets/fig	, filed with the letter of		
2. The amend	ments have resulte	ed in the cancellation	of:		
· 🔲	the description,	pages			
	the claims,	Nos			
	the drawings,	sheets/fig			
			of) the amendments had not been made, since they have been considered		
	to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).  4. Additional observations, if necessary:				
	•				
			•		

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/03928

V.	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability;
	citations and explanations supporting such statement

1.	Statement			
	Novelty (N)	Claims	1-12	YES
		Claims		NO
	Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
		Claims		NO NO
	Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
		Claims		NO NO

#### 2. Citations and explanations

D1: US-A-4 740 230 (TAKEMATSU TETSUO et al.), 26 April 1988 (1988-04-26)

D2: EP-A-0 283 522 (IDEMITSU KOSAN CO), 28 September 1988 (1988-09-28)

The application discloses compounds of the general formula (I) (Claims 1-5) and a method for preparing them (Claim 6); the intermediate compounds of formula (II) (Claim 7) and a method for preparing them (Claim 8); a method for preventing undesired plant growth (Claim 9); the use of a compound of formula (I) (Claim 10); and a herbicide that contains a compound of formula (I) (Claim 11).

The claimed compounds of formula (I), like the herbicides described in documents D1 and D2, are 1,3,5-triazines with amino substituents on two carbon atoms which are opposite each other in the ring. In the claimed compounds of formula (I), one of the amino groups is bonded to a bicyclic system consisting of an aromatic five-membered ring onto which is condensed a non-aromatic ring with at least five members, said amino group being directly bonded to the non-aromatic ring. By contrast, the compounds described in documents D1 and D2 contain a bicyclic system consisting of one five-membered ring and one six-membered ring, the five-membered ring

#### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

being bonded to one of the amino substituents in the trizine system via an (optionally substituted) methylene unit.

In view of these structural differences, the compounds of formula (I) and the intermediate compounds of formula (II) can be considered novel (PCT Article 33(2)).

The problem addressed by the application was that of providing additional herbicidal substances.

The problem is solved by the claimed compounds of formula (I) as indicated in the description.

By virtue of the aforementioned structural differences, the compounds of formula (I) are representative of a class of compounds that were not previously used as herbicides.

The claimed compounds of formula (I) are therefore not obvious in the light of the closest prior art (documents D1 and D2), and can thus be considered inventive (PCT Article 33(3)).

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

ernational application No.
PCT/EP 00/03928

VII.	Certain	defects	in	the	interna	tional	annlica	tion

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

Formula (V) on page 13 is not correctly shown. The  $NH_2$  group on the left should be  $NR^1R^2$ .

Contrary to the requirements of PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite documents D1 and D2 or indicate the relevant prior art disclosed therein.

### INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

emational application No.
PCT/EP 00/03928

VIII. Certain observations on the international application The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made: Formula (V) in Claim 8 is not correctly shown. The  $\mathrm{NH}_2$  group on the left should be  $NR^1R^2$ .

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 0 1 JUN 2001
WIPO PCT

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und	l Regel	70	PCT	7)
-----------------	---------	----	-----	----

T16

		•			<u> </u>	1 10	·
Aktenzeichen des Le A 33 705-W	Anmelders oder Anwalts	WEITERES VORGE	HEN			bersendung de its (Formblatt P	es internationalen PCT/IPEA/416)
					D-1	(T04	T1
Internationales Akt		Internationales Anmelded	latum(1a	g/MonavJanr)	12/05/1999	m <i>(Tag/Monat/</i> a	rag)
PCT/EP00/039		02/05/2000			12/05/1998	<del>,</del>	
Internationale Pate C07D409/12	ntklassifikation (IPK) oder	nationale Klassifikation und	IPK				
Anmelder -BAYER-AKTIE	NGESELLSCHAFT e	t-al.					
Dieser intern     Behörde ers	nationale vorläufige Prü stellt und wird dem Anm	fungsbericht wurde von elder gemäß Artikel 36 ü	der mit ibermitte	der internatio	nalen vorläu	figen Prüfung	) beauftragten
2. Dieser BER	ICHT umfaßt insgesam	t 5 Blätter einschließlich	dieses	Deckblatts.			
und/ode	er Zeichnungen, die geä	ANLAGEN bei; dabei ha indert wurden und diese chtigungen (siehe Regel	m Beric	ht zugrunde	liegen, und/o	der Blätter m	it vor dieser
Diese Anlag	jen umfassen insgesan	nt Blätter.					
3. Dieser Berid	cht enthält Angaben zu	folgenden Punkten:					
ı 🛛	Grundlage des Bericht	S					
	Priorität						
	Keine Erstellung eines	Gutachtens über Neuhe	it, erfind	lerische Tätiq	gkeit und gev	verbliche Anv	vendbarkeit
ıv 🗆	Mangelnde Einheitlichl	eit der Erfindung					
v 🛭	Begründete Feststellur gewerblichen Anwendt	ng nach Artikel 35(2) hins barkeit; Unterlagen und E	sichtlich Erklärun	der Neuheit, gen zur Stüt:	der erfinderi zung dieser F	schen Tätigk eststellung	eit und der
vı 🗆	Bestimmte angeführte	Unterlagen					
VII ⊠	Bestimmte Mängel der	internationalen Anmeldu	ung				
VIII ⊠	Bestimmte Bemerkung	en zur internationalen A	nmeldu	ng			
Datum der Einreic	hung des Antrags		Datum	der Fertigstellu	ng dieses Beri	chts	
27/09/2000			30.05.2	001			
Name und Postan Prüfung beauftrag	schrift der mit der internation	onalen vorläufigen	Bevollm	nächtigter Bedi	ensteter		STATE OF STA
D-80	päisches Patentamt 298 München	_	Fritz, I	VI		·	
Tel	6 epmu d	Tel. Nr.	+49 89 2399 2	792		Banzano zagora	







# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03928

I.	Gru	ndlage des Berich	ts			
1.	. Hinsichtlich der <b>Bestandteile</b> der internationalen Anmeldung ( <i>Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)): <b>Beschreibung, Seiten:</b></i>					
	1-41	1	ursprüngliche Fassung			
	Pate	entansprüche, Nr.:				
	1-11	1	ursprüngliche Fassung			
2.	Hins	sichtlich der <b>Sprach</b>	ne: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der Eldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern			
			nts anderes angegeben ist.			
	Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um					
		die Sprache der Üb Regel 23.1(b)).	bersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach			
		die Veröffentlichun	gssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).			
		die Sprache der Überist (nach Regel 55.	persetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden 2 und/oder 55.3).			
3.	Hins inte	sichtlich der in der ir rnationale vorläufige	nternationalen Anmeldung offenbarten <b>Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz</b> ist die e Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:			
		in der international	en Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.			
		zusammen mit der	internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		bei der Behörde na	achträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.			
		bei der Behörde na	achträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.			
		Die Erklärung, daß Offenbarungsgeha	das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den It der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.			
			die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen entsprechen, wurde vorgelegt.			
4.	Auf	grund der Änderung	en sind folgende Unterlagen fortgefallen:			
		Beschreibung,	Seiten:			
		Ansprüche,	Nr.:			
		Zeichnungen,	Blatt:			

Formblatt PCT/IPEA/409 (Felder I-VIII, Blatt 1) (Juli 1998)





Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03928

5.	Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den
	angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich
	eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen;sie sind diesem Bericht beizufügen).

- 6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:
- V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und d r gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- 1. Feststellung

Neuheit (N)

Ansprüche 1-12

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (ET)

Ansprüche 1-12 Ja:

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)

Ansprüche Ja:

1-12 Nein: Ansprüche

- 2. Unterlagen und Erklärungen siehe Beiblatt
- VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist: siehe Beiblatt

### VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken: siehe Beiblatt

Formblatt PCT/IPEA/409 (Felder I-VIII, Blatt 2) (Juli 1998)

### Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: US-A-4 740 230 (TAKEMATSU TETSUO ET AL) 26. April 1988 (1988-04-26) D2: EP-A-0 283 522 (IDEMITSU KOSAN CO) 28. September 1988 (1988-09-28)

Die vorliegende Anmeldung offenbart Verbindungen der allgemeinen, anmeldungsgemäßen Formel (I) (Ansprüche 1-5), ein Verfahren zu deren Herstellung (Anspruch 6), die Zwischenverbindungen (II) (Anspruch 7), ein Verfahren zu deren Herstellung (Anspruch 8), ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenbewuchs (Anspruch 9), die Verwendung von (I) (Anspruch 10) sowie ein herbizides Mittel, welches eine Verbindung (I) enthält (Anspruch 11).

Bei den anmeldungsgemäßen Verbindungen (I) handelt es sich, ebenso wie bei den in D1 und D2 beshchriebenen Herbiziden, um 1,3,5-Triazine, die an zwei gegenüberliegenden Ring-C-Atomen Aminosubstituenten tragen.

In den anmeldungsgemäßen Verbindungen (I) ist eine der Aminogruppen an ein bicyclisches System, bestehend aus einem aromatischen Fünfring, an den ein nicht-aromatischer, mindestens 5-gliedriger Ring ankondensiert ist, gebunden, wobei besagte Aminogruppe direkt an den nicht-aromatischen Ring gebunden ist.

Im Gegensatz dazu enthalten die in D1 und D2 beschriebenen Verbindungen ein bicyclisches aromatisches System aus einem 5- und einem 6-Ring, wobei der 5-Ring über eine (gegebenenfalls substituierte) Methyleneinheit an einen der Aminosubstituenten des Trizinsystems gebunden ist.

Aufgrund dieser strukturellen Unterschiede sind sowohl die Verbindungen (I) als auch die Intermediate (II) als neu anzusehen (Artikel 33(2) PCT).

Aufgabe der vorliegenden Anmeldung war es, weitere, herbizid wirkende Substanzen bereitzustellen.

Die anmeldungsgemäßen Verbindungen (I) lösen diese Aufgabe, wie aus der Beschreibung hervorgeht.

Aufgrund der oben erläuterten strukturellen Unterschiede werden die Verbindungen (I) als Vertreter einer Verbindungsklasse angesehen, die bisher nicht als Herbizide eingesetzt wurden.

Infolgedessen sind die anmeldungsgemäßen Verbindungen (I) gegenüber dem nächsten Stand der Technik (d.h. D1 und D2) nicht naheliegend, und eine erfinderische Tätigkeit im Sinne des Artikels 33(3) PCT wird anerkannt.

### Zu Punkt VII

### Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Auf Seite 13 der Beschreibung ist die Strukturformel (V) nicht korrekt dargestellt, d.h. die linksstehende NH2-Gruppe sollte durch "NR1R2" ersetzt werden.

Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1-D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

### Zu Punkt VIII

### Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

In Anspruch 8 ist die Strukturformel (V) nicht korrekt dargestellt, d.h. die linksstehende NH<sub>2</sub>-Gruppe sollte durch "NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>" ersetzt werden.



#### WELTORGANISATION FUR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

### INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C07D 409/12, 333/54, 333/62, 333/72, 333/78, 333/80, A01N 43/68

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

**WO 00/69854** 

(43) Internationales Ver"ffentlichungsdatum:

23. November 2000 (23.11.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/03928

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Mai 2000 (02.05.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 21 883.8

12. Mai 1999 (12.05.99)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KATHER, Kristian 21, D-40789 Monheim (DE). [DE/DE]; Grabenstr. LEHR, Stefan [DE/DE]; Ricarda-Huch-Str. 38, D-40764 Langenfeld (DE). RIEBEL, Hans-Jochem [DE/DE]; Heimatstr. 1, D-56242 Selters (DE). VOIGT, Katharina [DE/DE]; Radstädter Weg 8, D-40789 Monheim (DE). DREWES, Mark, Wilhelm [DE/DE]; Goethestr. 38. D-40764 Langenfeld (DE). FEUCHT, Dieter [DE/DE]; Ackerweg 9, D-40789 Monheim (DE). PONTZEN, Rolf [DE/DE]; Am Kloster 69, D-42799 Leichlingen (DE). WETCHOLOWSKY, Ingo [DE/BR]; Cond. Estancia Marambaia, Rua Avare, 500, CEP-13280-000 Vinhedo, SP (BR).

AKTIENGE-(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SUBSTITUTED THIENOCYCLOALK(EN)YLAMINO-1,3,5-TRIAZINE

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE THIENOCYCLOALK(EN)YLAMINO-1,3,5-TRIAZINE

$$Z \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} \xrightarrow{R^2} (1)$$

#### (57) Abstract

The invention relates to novel substituted thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine of general formula (I), wherein Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> have the meaning cited in the description. The invention also relates to a method for producing said compounds and to their use as herbicides. The invention further relates to the intermediate products required for producing said compounds and to methods for the production of said intermediate products used in the preferred compounds.

### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I), in welcher Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Herbizide und die zu ihrer Herstellung benötigten Zwischenprodukte einschließlich ihrer Herstellverfahren bei den bevorzugten Verbindungen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakci
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Мопасо	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine

Die Erfindung betrifft neue substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine, Verfahren zu ihrer Herstellung einschließlich der neuen Zwischenprodukte und ihre Verwendung als Herbizide.

Eine Reihe von substituierten Thienylalkylamino-1,3,5-triazinen ist bereits aus der (Patent-)Literatur bekannt (vgl. WO-A-98/15537, WO-A-98/15539, DE-A-19744232). Diese Verbindungen haben jedoch bisher keine besondere Bedeutung erlangt. Substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine sind bisher überhaupt nicht bekannt geworden.

Es wurden nun die neuen substituierten Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I)

$$Z = \begin{bmatrix} R^3 \\ N \\ N \\ R^2 \end{bmatrix}$$
(I),

in welcher

- R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylaminocarbonyl steht,
  - oder die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) auch für Dialkylaminoalkylidenamino steht,
- R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl,

Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkinyl, oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, und

Z für eine der nachstehenden Thienocycloalk(en)yl-Gruppierungen steht

$$(R^{5})_{n}$$
 $A^{1}$ 
 $A^{2}$ 
 $A^{2}$ 
 $A^{3}$ 
 $(Z^{1})$ 
 $(Z^{2})$ 

worin

m für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> wenigstens eine für Alkandiyl steht und nicht zwei benachbarte Gruppen gleichzeitig für S oder O stehen -

- R<sup>4</sup> für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl, Alkinylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht, und
- R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl, Alkinylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht,

gefunden.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppierungen, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, sind – auch in Verknüpfungen mit Heteroatomen, wie in Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstituition die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im folgenden definiert.

- m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2.
- A<sup>1</sup> steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

- A<sup>2</sup> steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.
- A<sup>3</sup> steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> steht bei den bevorzugten Verbindungen wenigstens eine für Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und zwei benachbarte Gruppen stehen nicht gleichzeitig für S oder O.

- R<sup>1</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- R<sup>2</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

Die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) steht bevorzugt auch für Dialkylaminoalkylidenamino mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen bzw. Alkylidengruppen.

R<sup>3</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2

bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

- R<sup>4</sup> steht bevorzugt für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenylbzw. Alkinylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- R<sup>5</sup> steht bevorzugt für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenylbzw. Alkinylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

- A<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen.
- A<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen.
- A<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen.

Von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> steht bei den bevorzugten Verbindungen wenigstens eine für Methylen, Dimethylen oder Trimethylen, und zwei benachbarte Gruppen stehen nicht gleichzeitig für S oder O.

- R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.
- R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl.

Die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) steht besonders bevorzugt auch für Dimethylaminomethylenamino oder Diethylaminomethylenamino.

R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes

Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

 $R^4$ steht besonders bevorzugt für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, , Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyroylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl.

R<sup>5</sup> steht besonders bevorzugt für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch

Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, noder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, noder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, , Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyroylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, soder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl.

- A<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Dimethylen.
- A<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Dimethylen.
- A<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Dimethylen.
- R<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.
- R<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl.

Die Gruppierung  $N(R^1R^2)$  steht ganz besonders bevorzugt auch für Dimethylaminomethylenamino.

- R<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.
- R<sup>4</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.
- R<sup>5</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

In der allgemeinen Formel (I) steht Z am meisten bevorzugt für

wobei

p für 2, 3 oder 4 steht und n, m, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> wie oben angegeben definiert sind.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden. Erfindungsgemäß bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß am meisten bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen Z die als am meisten bevorzugt angegebene Bedeutung hat.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Alkandiyl oder Alkenyl, sind – auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten gegebenenfalls ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können dann in verschiedenen enantiomeren (R- und S- konfigurierten Formen) bzw. diasteromeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die verschiedenen möglichen einzelnen enantiomeren bzw. stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie auch die Gemische dieser isomeren Verbindungen.

Die neuen substituierten Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I) weisen interessante biologische Eigenschaften auf. Sie zeichnen sich insbesondere durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Man erhält die neuen substituierten Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I), wenn man Biguanide der allgemeinen Formel (II)

$$Z = \begin{bmatrix} H & H & N \\ N & N & R^1 \\ H & H & R^2 \end{bmatrix}$$
 (II),

in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

- und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) -

mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)

in welcher

R<sup>3</sup> die oben angegebene Bedeutung hat und

R' für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt

und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach üblichen Methoden in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß obiger Substituentendefinition umgewandelt werden, beispielsweise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I), in welcher R<sup>2</sup> für Wasserstoff steht, mit Acylierungsmitteln, wie z.B. Acetylchlorid, Acetanhydrid, Propionsäurechlorid, Propionsäureanhydrid, Chlorameisensäuremethylester oder Chlorameisensäureethylester (bei R<sup>2</sup> z.B. Einführung von COCH<sub>3</sub>-, COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-, COOC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>-, COOC<sub>4</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen für ein Wasserstoffatom).

Verwendet man beispielsweise 1-(4,5,6,7-Tetrahydro-benzo[b]thiophen-4-yl)-biguanid und Trifluoressigsäuremethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Biguanide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) haben R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z angegeben worden sind.

Geeignete Säureaddukte von Verbindungen der Formel (II) sind deren Additionsprodukte mit Protonensäuren, wie z.B. mit Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid), Bromwasserstoff (Hydrogenbromid), Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Biguanide der allgemeinen Formel (II), wenn man Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV)

$$Z-NH_2$$
 (IV)

in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

- und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), wie z.B. die Hydrochloride -

mit Cyanoguanidin ("Dicyandiamid") der Formel (V)

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Hydrogenchlorid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. n-Decan oder 1,2-Dichlor-benzol, bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Biguanide der allgemeinen Formel (II) können nach ihrer Herstellung auch ohne Zwischenisolierung direkt zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden (vgl. die Herstellungsbeispiele)

Die als Vorprodukte benötigten Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 18 (1953), 1511-1515; JP-A-03223277 – zitiert in Chem. Abstracts 1992:128652 bzw. 116:128652).

Man erhält die Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV), wenn man entsprechende cyclische Ketone (einer der Reste A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> oder A<sup>3</sup> steht dann für -CO-) mit Formamid bei Temperaturen zwischen 140°C und 190°C umsetzt und die resultierende Formylaminoverbindung anschließend durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure hydrolysiert (vgl. J. Org. Chem. 18 (1953), 1511-1515), oder wenn man die entsprechenden cyclischen Ketone zunächst durch Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Pyridin, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C in entsprechende Oxime überführt und diese mit einem Reduktionsmittel, wie z.B. Natriumborhydrid, in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Titan(IV)-chlorid, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. 1,2-Dimethoxyethan, bei Temperaturen zwischen -20°C und +50°C umsetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die entsprechenden cyclischen Ketone sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1953, 1837-1842; J. Heterocycl. Chem. 2 (1965), 44-48; loc. cit. 17 (1980), 87-92; loc. cit. 29 (1992), 1213-1217; J. Pharm. Sci. 52 (1963), 898-901; US-A-3301874).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkoxycarbonylverbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen

WO 00/69854 PCT/EP00/03928

Formel (III) hat R<sup>3</sup> vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für R<sup>3</sup> angegeben worden ist; R' steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannte Synthesechemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kaliumoder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylaminopyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel

in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Auf-

arbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

<u>Dikotyle Unkräuter der Gattungen:</u> Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butroxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim. Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop-(-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-

methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone, Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluoreturon, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr-(-methyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop-(-ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron(-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(methyl), Pyrithiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop-(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

## Herstellungsbeispiele:

#### Beispiel 1

(Verfahren mit integrierter Herstellung von Ausgangsstoff der Formel (II))

Eine Mischung aus 3,5 g (18,4 mMol) 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-amin-Hydrochlorid und 1,6 g (18,4 mMol) Cyanoguanidin wird zwei Stunden auf 150°C erhitzt, dann im Aceton-Trockeneisbad abgeschreckt und mit Diethylether verrührt. Der erhaltene kristalline Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und in 50 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 6,6 g (46,7 mMol) Natriumsulfat versetzt und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) werden anschließend nacheinander 1,4 g (13,3 mMol) 2-Fluor-propansäure-methylester und 2,1 g (12,1 mMol) Natriummethylat dazu gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigsäureethylester/Hexan, Vol.: 20:80) gereinigt.

Man erhält 0,84 g (16 % der Theorie) 2-Amino-4-(1-fluor-ethyl)-6-(4,5,6,7-tetra-hydrobenzo[b]thiophen-4-yl-amino)-1,3,5-triazin als hellgelbes Öl.

$$logP = 4,26^{a}$$

Analog zu Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

Bsp					Physikal.
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Z	Daten
2	-	NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> : N(CH₃ NCH	CHFCH <sub>3</sub>	s	
3	Н	-CO-CH₃	CHFCH <sub>3</sub>	s	·
4	H	-CO-C₂H₅	CHFCH₃	S	
5	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	$\log P = 1,75^{a}$

Bsp					Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Z	Daten
6	-	NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> :  N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	$logP = 2,67^{b}$
7	Н	-CO-CH <sub>3</sub>	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	logP = 2,66 a)
8	Н	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ş	$logP = 2,93^{a}$
9	Н	Н	CHCl <sub>2</sub>	5	
10	Н	Н	CF₂Cl	S	$logP = 3,01^{a}$
11	Н	Н	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>	S	
12	H	Н	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	S	
13	Н	Н	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	s	logP = 1,61 a)

Bsp					Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	z	Daten
14	Н	Н	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	s	
15	Н	Н	CF <sub>3</sub>	s	
16	Н	Н	CF <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C	$logP = 3,27^{a}$
17	Н	Н	CHFCH₃	H <sub>3</sub> C	$logP = 1,97^{a}$
18	Н	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C	$\log P = 2,03^{a}$
19	Н	Н	CF <sub>3</sub>	S	

Bsp	T				Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	z	Daten
20	Н	Н	CHFCH <sub>3</sub>	S	
21	Н	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	
22	Н	Н	CF <sub>3</sub>	S	
23	Н	Н	CHFCH₃	S	
24	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	
25	Н	Н	CF <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C S CH <sub>3</sub>	
26	Н	Н	CHFCH₃	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	logP = 2,21a)

Bsp	T				Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Z	Daten
27	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C S CH <sub>3</sub>	
28	H	H	CF₃	CI	
29	Н	Н	CHFCH₃	CISCI	
30	Н	Н	CF(CH₃)₂	CISCI	
31	Н	Н	CF <sub>3</sub>	CI	
32	H	H	CHFCH₃	CI	
33	H	H	CF(CH₃)₂	CI	

Bsp					Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	z	Daten
34	Н	H	CF <sub>3</sub>	S	
35	Н	Н	CHFCH₃	S	
36	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S	
37	Н	Н	CF <sub>3</sub>	CI	
38	Н	Н	CHFCH₃	CI	
39	Н	Н	CF(CH₃)₂	CI	
40	Н	Н	CF <sub>3</sub>	<b>\$</b>	

Bsp					Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Z	Daten
41	Н	Н	CHFCH₃	s S	
42	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s S	
43	H	Н	CF <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C	logP = 3,47a)
44	H	Н	CHFCH₃	H <sub>3</sub> C	$\log P = 2,16a)$
45	Н	Н	CF(CH₃)₂	H <sub>3</sub> C	
46	Н	Н	CF <sub>3</sub>	S	
47	Н	Н	CHFCH₃	S	
48	Н	Н	CF(CH₃)₂	S	

Bsp					Physikal.
Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Z	Daten
49	Н	Н	CF <sub>3</sub>	CI S	
50	Н	Н	CHFCH₃	CI S	
51	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CI	
52	Н	Н	CF <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C S	
53	H	Н	CHFCH₃	H <sub>3</sub> C S	
54	H	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C S	
55	Н	Н	CF <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	
56	Н	Н	CHFCH₃	H <sub>3</sub> C S CH <sub>3</sub>	logP = 2,47a)

Bsp					Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	z	Daten
57	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C CH <sub>3</sub>	
58	Н	Н	CF <sub>3</sub>	\$	
59	Н	Н	CHFCH₃	S	
60	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	s	
61	Н	Н	CF <sub>3</sub>	CI	
62	Н	Н	CHFCH₃	CI	
63	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CI	
64	Н	Н	CF <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C	
65	Н	Н	CHFCH <sub>3</sub>	H <sub>3</sub> C	

Bsp					Physikal.
Nr.	$\mathbb{R}^1$	R <sup>2</sup>	$\mathbb{R}^3$	Z	Daten
66	Н	Н	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> C	

Die Bestimmung der in Beispiel 1 und in Tabelle 1 angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

- (a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1% wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.
- (b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit b) markiert.

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

### Ausgangsstoffe der Formel (II):

#### Beispiel II-1

Eine Mischung aus 24,9 g (0,122 Mol) 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-amin-Hydrochlorid und 10,3 g (0,122 Mol) Cyanoguanidin wird eine Stunde auf 150°C erhitzt und anschließend im Aceton-Trockeneis-Bad abgeschreckt. Das Reaktionsgemisch wird bei -78°C mit Aceton verrührt und der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, bei Zimmertemperatur mit Diethylether verrührt und erneut filtriert.

Man erhält 27,3 g (78 % der Theorie) 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-biguanid-Hydrochlorid als dunkelbraunen Feststoff (logP = 1,12 a.)).

Analog zu Beispiel II-1 können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) hergestellt werden.

Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)

R¹ und R² stehen dabei jeweils für Wasserstoff

BspNr.	Z	Physikal. Daten
II-2	S	logP = 0,73 a.)
П-3	H <sub>3</sub> C S CH <sub>3</sub>	
II-4	H <sub>3</sub> C S	
II-5	s	

## Ausgangsstoffe der Formel (IV):

#### Beispiel IV-1

## Stufe 1

77,3 g (0,51 Mol) 6,7-Dihydro-benzo[b]thiophen-4(5H)-on werden zusammen mit 69,5 g (1,0 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid in 600 ml Pyridin zwei Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 1 Liter Wasser eingegossen, mit konz. Salzsäure ein pH-Wert von 1 eingestellt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Extraktionslösung wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt, der als Feststoff erhaltene Rückstand mit Petrolether verrührt und durch Absaugen isoliert.

Man erhält 74,5 g (88 % der Theorie) 6,7-Dihydro-benzo[b]thiophen-4(5H)-oxim als 1:1-Mischung der E/Z-Isomeren.

# Stufe 2

Eine Lösung von 8,4 g (50 mMol) 6,7-Dihydro-benzo[b]thiophen-4(5H)-oxim in 50 ml 1,2-Dimethoxy-ethan wird zu einer Mischung aus 20,0 g (105 mMol) Titan(IV)-chlorid und 8,0 g (210 mMol) Natriumborhydrid in 200 ml 1,2-Dimethoxy-ethan bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird im Eis-Wasserbad belassen und ca. 20 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf Wasser gegossen und mit 25%iger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 9 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wird durch Filtration über Celite abgetrennt und das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Extraktionslösung wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt.

Man erhält 4,5 g (59 % der Theorie) 4,5,6,7-Tetra-hydro-benzo[b]thiophen-4-yl-amin als farbloses Öl.

Das <u>Hydrochlorid</u> der gemäß Beispiel IV-1 erhaltenen Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Eine Mischung aus 4,1 g (27 mMol) 4,5,6,7-Tetrahydro-benzo[b]thiophen-4-yl-amin, 4 ml konz. Salzsäure und 50 ml Methanol wird eine Stunde bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Diethylether verrührt und das kristallin erhaltene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,8 g (75 % der Theorie) 4,5,6,7-Tetrahydro-benzo[b]thiophen-4-yl-amin-Hydrochlorid als braunen Feststoff.

## Anwendungsbeispiele:

#### Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel:

5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirkstoffzubereitung besprüht, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

#### Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 starke Wirkung gegen Unkräuter.

<u>:</u>-

.Tabelle A: Pre emergence-Test/Gewächshaus

Herstellungsbeispiel-Nr.  FCH <sub>3</sub> HN NH <sub>2</sub> menge g ai./ha	ige g ai./ha					
Z Z						
S	•				,	
(1) \$00	200	100	100	95	100	06

WO 00/69854 PCT/EP00/03928 - 40 -

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 -15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 starke Wirkung gegen Unkräuter.

Tabelle B: Post emergence-Test/Gewächshaus

Wirkstoff gemäß	Aufwand-	Alopecurus	Setaria	Alopecurus Setaria Amaranthus Sinapis Xanthium	Sinapis	Xanthium
Herstellungsbeispiel-Nr.	menge g ai./ha					
HN NH2						
(1)	200	95	100	100	901	100

## **Patentansprüche**

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

$$Z = \begin{pmatrix} R^3 \\ N \\ N \\ R^2 \end{pmatrix}$$
(I),

in welcher

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylaminocarbonyl steht,

oder die Gruppierung  $N(R^1R^2)$  auch für Dialkylaminoalkylidenamino steht,

- R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkinyl, oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, und
- Z für eine der nachstehenden Thienocycloalk(en)yl-Gruppierungen steht

$$(R^{5})_{n}$$
 $A^{1}$ 
 $A^{2}$ 
 $A^{2}$ 
 $A^{3}$ 
 $(Z^{1})$ 
 $(Z^{2})$ 

worin

m für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  wenigstens eine für Alkandiyl steht und nicht zwei benachbarte Gruppen gleichzeitig für S oder O stehen -

R<sup>4</sup> für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino,

Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl, Alkinylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht, und

- R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl, Alkinylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht.
- 2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
  - m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,
  - A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,
  - A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,
  - A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,
  - mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> wenigstens eine für Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und zwei benachbarte Gruppen nicht gleichzeitig für S oder O stehen -
  - R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, oder

die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) für Dialkylaminoalkylidenamino mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen bzw. Alkylidengruppen steht,

- R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,
- für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-

C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, und

- $R^5$ für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht.
- 3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß
  - A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht,
  - A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht,
  - A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> wenigstens eine für Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht und zwei benachbarte Gruppen nicht gleichzeitig für S oder O stehen -

- R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl steht, oder

die Gruppierung  $N(R^1R^2)$  für Dimethylaminomethylenamino oder Diethylaminomethylenamino steht,

R³ für Wasserstoff, für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano,

Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

 $R^4$ für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, noder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyroylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, carbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl steht, und

R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxy-carbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl,

Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyroylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Difluormethoxy, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl steht.

- 4. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß
  - A<sup>1</sup> für Methylen oder Dimethylen steht,
  - A<sup>2</sup> für Methylen oder Dimethylen steht,
  - A<sup>3</sup> für Methylen oder Dimethylen steht,
  - R<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,
  - R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht, oder

die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) für Dimethylaminomethylenamino steht,

- R<sup>3</sup> für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,
- R<sup>4</sup> für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht, und
- R<sup>5</sup> für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht.
- Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,
   daß

Z für

$$(R^5)_n$$
  $(R^4)_m$  steht.

wobei

- p für 2, 3 oder 4 steht und n, m, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.
- 6. Verfahren zum Herstellen von substituierten Triazinen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Biguanide der allgemeinen Formel (II)

in welcher

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben,

und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)

$$R^3$$
-CO-OR' (III)

in welcher

 ${
m R}^3\,$  die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angebene Bedeutung hat und

R' für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

## 7. Verbindungen der Formel (II)

$$Z \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} \xrightarrow{N} R^{1}$$

$$H \xrightarrow{I} \xrightarrow{I} \xrightarrow{I} R^{2}$$
(II),

dadurch gekennzeichnet, daß

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und Z die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben,

sowie die Säureaddukte der Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

8. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV)

$$Z-NH_2$$
 (IV)

in welcher

Z die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung hat,

und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)

mit Cyanoguanidin der Formel (V)

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C umgesetzt werden.

- 9. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
- 10. Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche
  1 bis 5 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.
- 11. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

Marine San	ing on the seed type of the end of the con-	er e	ar i en ekseksen. Eksel a	Service of the servic	er en		
							•
							•
٠.							
						·	
r.							
;							*
							•

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/EP 00/03928

a. classification of subject matter IPC 7 C07D409/12 C07E C07D333/72 C070333/54 C07D333/62 C07D333/78 C07D333/80 A01N43/68 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 CO7D A01N Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT-Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. Α DE 197 44 232 A (BAYER AG) 1,9 8 April 1999 (1999-04-08) cited in the application claim 1; examples Α US 4 740 230 A (TAKEMATSU TETSUO ET AL) 1.9 26 April 1988 (1988-04-26) claim 1; examples EP 0 283 522 A (IDEMITSU KOSAN CO) 1.9 28 September 1988 (1988-09-28) claim 1 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 11/08/2000 4 August 2000 **Authorized officer** Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 De Jong, B



information on patent family members

PCT/EP 00/03928

Patent document cited in search report		Publication dat		Patent family member(s)	Publication dat	
DE	19744232	Α	08-04-1999	AU	9628098 A	27-04-1999
				WO	9918100 A	15-04-1999
				ΕP	1021441 A	26-07-2000
US	4740230	Α	26-04-1988	BR	8604394 A	12-05-1987
				CA	1276020 A	06-11-1990
				CN	1021330 B	23-06-1993
			•	DE	3669159 D	05-04-1990
				EP	0216259 A	01-04-1987
				KR	8701392 B	25-07-1987
				JP	1760224 C	20-05-1993
				JP	4050311 B	13-08-1992
				JP	63146876 A	18-06-1988
EP	0283522	Α	28 <b>-</b> 09-1988	DE	3768257 D	04-04-1991
				WO	8802368 A	07-04-1988
				JP	7010861 B	08-02-1995
				US	4932998 A	12-06-1990

Inten nales Aktenzeiches PCT/EP 00/03928

A KLASS IPK 7	### ### ##############################	3/62 C07D333/72	C07D333/78
Nach der tr	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	lassifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 7	erter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym CO7D A01N	bole )	
Recherchie	orte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierte	n Gebiete fallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evtl. ver	wendete Suchbegriffe)
EPO-In	ternal, CHEM ABS Data, WPI Data		_
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teil	e Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 44 232 A (BAYER AG) 8. April 1999 (1999-04-08) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiele		1,9
A	US 4 740 230 A (TAKEMATSU TETSUO 26. April 1988 (1988-04-26) Anspruch 1; Beispiele	ET AL)	1,9
A	EP 0 283 522 A (IDEMITSU KOSAN C 28. September 1988 (1988-09-28) Anspruch 1	0)	1,9
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu shmen	Siehe Anhang Patentfami	lie -
"A" Veröffen aber ni	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum verd Anmeldung nicht kollidiert, sor	ach dem internationalen Anmeldedatum iffentlicht worden ist und mit der dem nur zum Verständris des der Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
Anmelo	Ookument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist	er Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
scheine andere soll ode ausgefi	tlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Rechercherbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt) ttichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	kann allein aufgrund dieser Ve erfinderischer Tätigkeit beruhe "Y" Veröffentlichung von besonder kann nicht als auf erfinderisch werden, wenn die Veröffentlich	proffentlichung nicht als neu oder auf and betrachtet werden er Bedeutung; die beanspruchte Erfindung er Tätigkeit beruhend betrachtet aung mit einer oder mehreren anderen
"P" Veröften	erutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht tlichung, die vor dem internationalen Armeldedatum, aber nach ranspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fa *&* Veröffentlichung, die Mitglied d	
Datum des A	bschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internation	alen Recherchenberichts
4.	August 2000	11/08/2000	
Name und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (-31,70) 340, 2040, Tx, 21,551 geo.d.	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	De Jong, B	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Interr nales Aktenzeichen PCT/EP 00/03928

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		litglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19744232	Α	08-04-1999	AU	9628098 A	27-04-1999
			WO	9918100 A	15-04-1999
			EP	1021441 A	26-07-2000
US 4740230	Α	26-04-1988	BR	8604394 A	12-05-1987
			CA	1276020 A	06-11-1990
			CN	1021330 B	23-06-1993
			DE	3669159 D	05-04-1990
			EP	0216259 A	01-04-1987
			KR	8701392 B	25-07-1987
			JP	1760224 C	20-05-1993
			JP	4050311 B	13-08-1992
			JP	63146876 A	18-06-1988
EP 0283522	Α	28-09-1988	DE	3768257 D	04-04-1991
			WO	8802368 A	07-04-1988
			JP	7010861 B	08-02-1995
			US	4932998 A	12-06-1990